

## OBSAH HLINÍKU A ROZPADAVOST SMĚSÍ S POLYSIALÁTOVÝMI POJIVY

### THE CONTAIN OF ALUMINIUM AND BREAKDOWN OF THE BOND OF FOUNDRY SAND MIXTURES WITH POLYSIALATE BINDERS

P. JELÍNEK<sup>1</sup>, R. FRIDRICH<sup>2</sup>

**ABSTRAKT:** Tento příspěvek se zabývá polysialátovými pojivy. K všeobecně známým nedostatkům „klasických“ vodních skel patří zhoršená rozpadavost po tepelné expozici forem a jader. Jedna z cest řešení uvedených nedostatků je přechod na polysialáty. Byl sledován vliv obsahu hliníku na zbytkové pevnosti po tepelné expozici. Vliv Al se příznivě projevil zvýšením primárních pevností s příznivým dopadem na I.maximum zbytkových pevností, avšak vysoké koncentrace Al znamenají silné zpevnění v oblasti II.maxima. U pojiv s nízkým obsahem Al po přípravě cestou přes fritu naopak dochází k poklesu zbytkových pevností v oblasti II.maxima.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** polysialátová pojiva, slévárenské formy a jádra, rozpadavost.

**ABSTRACT:** This paper deals with polysialates water-glass preparation. Previously used foundry sand mixtures on the base of colloidal solutions of sodium silicates have some disadvantages as worse breakdown of the bond of foundry cores. One of the way to improve these disadvantages is to use polysialates. It was focused on influence of Al to residual strengths after heat exposition. Contain Al took a positive effect by increasing of primary strengths, however high concentration of Al make high strengths in the area of II.maximum. By using polysialates binders with low amount of Al prepared from fritted-glass is a decrease of residual strength after heat exposition in the area of II.maximum.

**KEY WORDS:** polysialate binders, foundry moulds and cores, breakdown of the bond.

## 1 ÚVOD

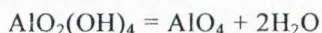
V současné době je možno pozorovat zvýšený zájem o anorganická pojiva, především na bázi alkalických silikátů. K všeobecně známým nedostatkům „klasických“ vodních skel patří zhoršená rozpadavost po tepelné expozici forem a jader a díky zvýšeným adhezním silám křemičitanových tavenin ke křemennému ostřívu i obtížnější regenerovatelnost ostříva. Jedna z cest řešení uvedených nedostatků je přechod na polysialáty, vyznačující se zvýšením primárních pevností, což umožňuje řešit rozpadavost sníženou koncentrací pojiva ( $\text{Na}^+$  iontů) za poklesu adhezních sil, což vede i ke snazší mechanické regenerovatelnosti ostříva. Nejběžnější aplikace vede k samotvrdnoucím (ST) směsím, vytvrzovaných kapalnými organickými estery, např. na bázi kyseliny octové nebo uhličitě. Úspěch této cesty řešení závisí především v nastavení optimálního poměru Si/Al ( $>3:1$ ) aby byla získána geopolymerní pryskyřice v tekutém stavu, obdobnými vlastnostmi koloidních roztoků alkalických křemičitanů. Uvedený příspěvek se zabývá ověřováním vlivu obsahu hliníku polysialátového tekutého pojiva na zbytkové pevnosti ST-směsí (rozpadavost).

<sup>1</sup> prof. Ing. Petr Jelínek, CSc., Dr.h.c. -- Katedra slévárenství, FMMI, VŠB-TU Ostrava

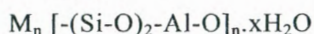
<sup>2</sup> Ing. René Fridrich, – Katedra slévárenství, FMMI, VŠB-TU Ostrava

## 2 PODSTATA VZNIKU POLYSIALÁTOVÝCH POJIV

Polysialáty jsou anorganické polymerní amorfni až semikrystalické sloučeniny. Základními stavebními jednotkami polysialátů jsou tetraedrické útvary  $\text{AlO}_4$  a  $\text{SiO}_4$  [1]. Pro přípravu polysialátů lze využít různých především přírodních hlinitokřemičitých materiálů (např. kaolin). Z dalších jílovitých materiálů se k přípravě polysialátů využívá především metakaolinit, což je mletý, tepelně upravený plavený kaolin [2]. Podstatou přípravy je zahřátí na teplotu dehydroxylace, kolem 550 – 650 °C [3], kdy dojde k desintegraci původní kaolinitické struktury a vytvoření nestabilní, metakaolinitické, za změny koordinačního čísla Al-atomu ze 6 na 4, nebo na 5. Obě poslední formy jsou reaktivní a přístupné hydrataci. Změny lze popsat [4]:



Alkalickou aktivací vznikají amorfni trojrozměrné anorganické polymery podobné zeolitům o obecném vzorci:



Důležitý je způsob polymerace a poměr Si/Al v konečném produktu [5]. Charakteristickým znakem pojiv je nízký stupeň polymerace. To dokládají i výsledky spekter  $^{29}\text{SiNMR}$  v **Tab. 1**.

**Tab. 1** - Výsledky spekter  $^{29}\text{SiNMR}$ .

CHEMICAL SHIFTS (ppm)								
sample	$Q^0$		$Q^1$	$Q^2$		$Q^{2+3}$	$Q^3$	$Q^4$
WG-21	-72.31	-75-77,5	-80-81	-82,0-82,5	-83-85	-86-92	-93-99	-106
WG-RG	-72.31	-75-77,5	-80-81	-82,1-82,4	-83-85	-86-91	-93-99	-
INTEGRALS [%]								
WG-21	2,9	0,3	15,8	7,9	0,8	46,8	25,5	0
WG-RG	4,6	1	18,9	10	4	45,5	16	0

S označením WG-RG je komerčně vyráběné pojivo RUDAL (Sand Team, spol. s r.o. Brno) a WG-21 je vodní sklo přibližně shodných fyz.chemických parametrů (modul, koagulační práh, hustota). Jak patrné z tab.1 u pojiva RUDAL je stupeň polykondenzace silikátových aniontů silně potlačen na stranu nižších struktur  $Q^2+Q^3$  a  $Q^1$  a zcela chybí koloidní částice  $Q^4$ .

Teprve reakcí s esterovými hydrolyzáty a konverzí sol-gel se dá předpokládat vznik vyšší polymerní struktury o vysoké pevnosti. Vedle křemenného ostřiva polysialátová pojiva lze kombinovat se zirkonsilikátem, chromitem nebo andaluzitem a vytvářet jak tepelnou konverzí (200°C, Hot-Box) tak i za studena plynnými nebo kapalnými estery [6].

## 3 PŘÍPRAVA ST FORMOVACÍCH SMĚSÍ Z POLYSIALÁTOVÝCH POJIV

U vybraných komerčně vyráběných polysialátových pojiv byl sledován vliv množství Al na zbytkové pevnosti po tepelné expozici formovacích směsí. Polysialátová pojiva byla rozčleněna na 2 skupiny:

a) POJIVA S NÍZKÝM OBSAHEM Al

b) POLYSIALÁTOVÁ POJIVA S VYSOKÝM OBSAHEM Al

Mezi zástupce polysialátových pojiv s vysokým obsahem Al patří již v současnosti na českém trhu vyráběné polysialátové pojivo, u kterého bylo upraveno množství Al. Celkem se připravili 3 vzorky přibližně stejných parametrů. Jednalo se o vzorek 1, 2, 3. Z pojiv s nízkým obsahem Al byl vybrán DORSIL V2 – pojivo VŠB-TU Ostrava, katedry slévárenství. Příprava spočívala



v dlouhodobém intenzivním rozpouštění metakaolinitu s vysokým měrným povrchem ( $d_{50} = 5,987 \mu\text{m}$ ) v koncentrovaném roztoku NaOH (10M) a ve smíchání s vodním sklem standardního složení tak, aby byly dosaženy parametry – v **Tab. 2**. Tyto skupiny byly srovnány se standardem, který měl 0 mg/l Al.

**Tab. 2** - Fyzikálně-chemické charakteristiky polysialátových pojiv.

Vzorek	Na <sub>2</sub> O [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	Sušina [%]	MP
Pojivo 1	12,98	28,26	41,24	2,25
Pojivo 2	13,18	26,40	39,58	2,07
Pojivo 3	13,75	26,23	39,58	1,97
Standard	12,25	29,71	41,96	2,50
DORSIL V2	12,38	28,45	41,18	2,37

Vzorek	KP [% Na <sub>2</sub> O]	hustota	*množství Al [mg/l]
Pojivo 1	5,20	1490	8868
Pojivo 2	3,39	1484	14041
Pojivo 3	3,35	1494	15814
Standard	5,32	1474	0
DORSIL V2	5,65	1458	525

\*metodika stanovení: ICP-AES

Uvedená pojiva byla použita k přípravě zkušebních jader z ST-směsí.

**Tab. 3** - Složení ST směsí.

Ostrivo (Šajdíkovy Humence Š35 ŠH)	100 hm.d.
Pojivo	1,8 hm.d.
Tvrdidlo (SA 71:SA 74 = 1:1)	14 % na pojivo

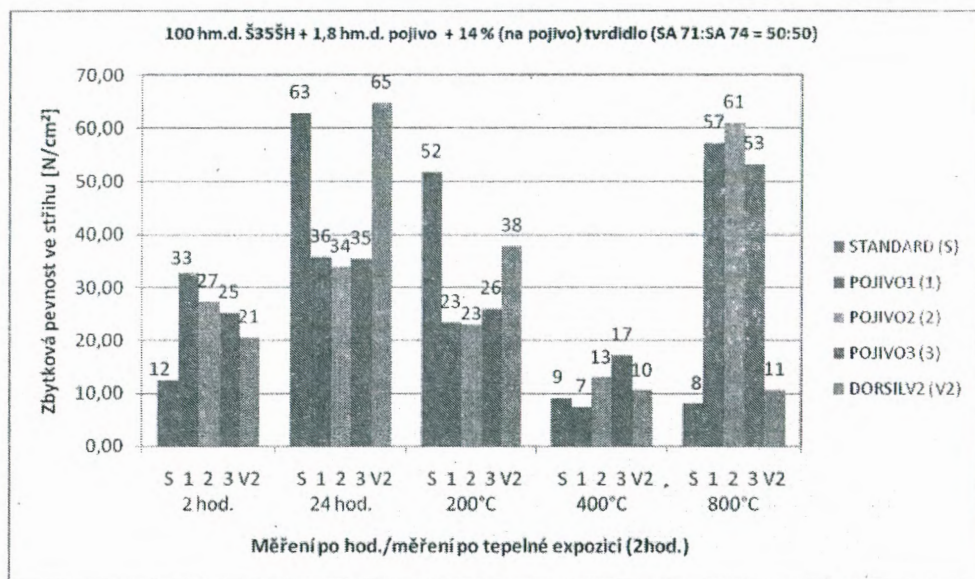
#### 4 ZBYTKOVÉ PEVNOSTI A VLIV OBSAHU Al

- V prvním případě byly vzorky vystaveny tepelné expozici po 2 hod. samovolného vytvrzování na vzduchu (24°C; 41% relativní vlhkost) – **Obr. 1.**
- V druhém případě byly vzorky vystaveny tepelné expozici po 24 hod. samovolného vytvrzování na vzduchu (24°C; 41% relativní vlhkost) – **Obr. 2.**

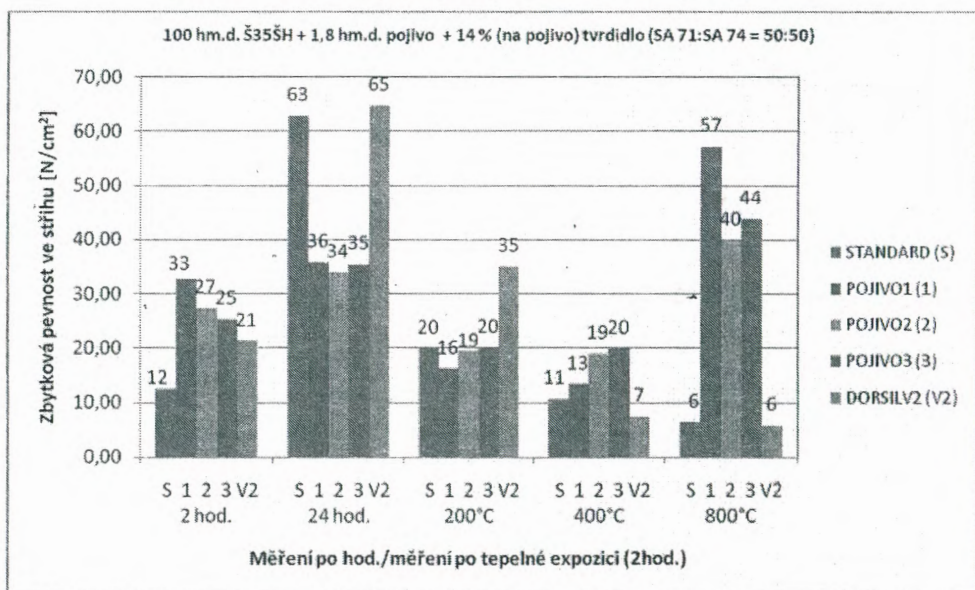
Hodnoty zbytkových pevností ve stíhu jsou průměrem 15 měření. Pro vyšší reprodukovatelnost výsledků byly u vzorků ( $\varnothing 50 \times 50 \pm 1 \text{mm}$ ) rovněž měřeny objemové hmotnosti.

#### Rozbor výsledků

Byl vypracován systém vyhodnocování změn zbytkových pevností pro jednotlivé teploty. Tabulky 4, 5 zachycují změny zbytkových pevností po tepelné expozici u vzorků po 2 hod. samovolného vytvrzování a tabulky 6, 7 zachycují změny zbytkových pevností po tepelné expozici u vzorků po 24 hod. samovolného vytvrzování.



Obr. 1 - Měření zbytkových pevností po tepelné expozici.



Obr. 2 - Měření zbytkových pevností po tepelné expozici.

Tab. 4 - Zbytkové pevnosti ve stříhu (vzorky vystaveny tepelné expozici po 2 hod.samovolného vytvrzování).

Zbytkové pevnosti ve stříhu [N/cm <sup>2</sup> ]					
Standard	Pojivo 1	Pojivo 2	Pojivo 3	Dorsil V2	
12	33	27	25	21	2hod./ST
52	23	23	26	38	200°C
9	7	13	17	10	400°C
8	57	61	53	11	800°C



**Tab. 5 - Rozdíly zbytkových pevností ve stříhu (vzorky vystaveny tepelné expozici po 2 hod. samovolného vytvrzování).**

Rozdíly zbytkových pevností ve stříhu [ $\pm \Delta N/cm^2$ ]					
Standard	Pojivo1	Pojivo2	Pojivo3	Dorsil V2	
+40	-10	-4	+1	+17	2 h / 200°C
-43	-16	-10	-9	-28	200°C / 400°C
-1	+50	+48	+36	+1	400°C / 800°C

**Tab. 6 - Zbytkové pevnosti ve stříhu (vzorky vystaveny tepelné expozici po 24 hod. samovolného vytvrzování).**

Zbytkové pevnosti ve stříhu [ $N/cm^2$ ]					
Standard	Pojivo 1	Pojivo 2	Pojivo 3	Pojivo V2	
63	36	34	35	65	24hod./ST
20	16	19	20	35	200°C
11	13	19	20	7	400°C
6	57	40	44	6	800°C

**Tab. 7 - Rozdíly zbytkových pevností ve stříhu (vzorky vystaveny tepelné expozici po 24 hod. samovolného vytvrzování).**

Rozdíly zbytkových pevností ve stříhu [ $\pm \Delta N/cm^2$ ]					
Standard	Pojivo1	Pojivo2	Pojivo3	Dorsil V2	
-43	-20	-15	-15	-30	24 h / 200°C
-9	-3	0	0	-28	200°C / 400°C
-5	+44	+21	+24	-1	400°C / 800°C

1) Pojiva Standard a Dorsil V2 mají extrémně vysoké hodnoty pevnosti ve stříhu po 24 hod. samovolného vytvrzování (cca 2-násobně vyšší proti pojivům 1-3). Naopak je tomu po 2 hod. vytvrzování.

2) Vysoké primární pevnosti umožňují i dále snížit obsah pojiva do ST-směsi pod hranici 1,8 hm.d. při zachování dostatečných manipulačních pevností.

3) Pojivo Dorsil V2 má největší pokles (absolutně) při změně na teplotu 200 °C a rovněž též na 400°C.

4) Všechna polysialátová pojiva 1, 2 i 3 v oblasti II.max. (800°C) extrémně zpevňují.

## 5 DISKUZE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

- Zvolený standard vykazuje nejvyšší hodnotu MP (2,50)
- Přibližně stejné hustoty pojiv umožnily nadávkovat stejný objem pojiva do ST-směsi (1,8 hm.d.).
- Extrémní hodnoty ST-směsí po 24 hod. skladování na vzduchu u Standardu a Dorsil V2 ukazují na nízký podíl konverze sol-gel estery (SA 71 a SA 74) (14%, nízká reaktivita), proběhla dodatečná dehydratace.
- Účinek pojiv 1-3 na zbytkovou pevnost při 200°C/2h se ukázal jako velmi příznivý.
- Extrémně vysoké hodnoty při 200°C/2h pro Standard a Dorsil V2 jen po 2 hod. vytvrzování na vzduchu ukazuje na dodatečnou dehydrataci obou pojiv.
- V oblasti 400°C/2h jsou hodnoty zbytkových pevností všech pojiv téměř vyrovnané.
- Zásadní rozdíly lze spatřovat v oblasti II.maxima. Extrémní zpevnění můžeme pozorovat u polysialátových pojiv 1-3 při 800°C/2h.

- Při 800°C velmi nízké zbytkové pevnosti ukazuje pojivo Standard i Dorsil V2, což jde dát do souvislosti s vyšším modulem (vyšší KP).
- Vliv rozdílné koncentrace Al v oblasti II.maxima u polysialátových pojiv 1-3 není patrný. Ukazuje se pouze mírně rostoucí tendence při teplotách 200 a 400°C.

## 6 ZÁVĚR

Byly ověřeny účinky polysialátových pojiv s ozn. 1,2,3 s rozdílnou koncentrací Al. Typickým chováním těchto pojiv je zlepšená rozpadavost do teplot 400°C. Při vysokých teplotách (II.maximum – 800°C) naopak dochází ke zhoršování rozpadavosti a extrémnímu růstu zbytkových pevností.

Závislost zbytkových pevností na obsahu Al v pojivech 1,2,3 za vysokých teplot nebyla prokázána. U pojiva DORSIL V2 i přes nízký obsah Al, byly zbytkové pevnosti naopak v oblasti II.maxima výrazně nižší. Vliv toho Al se projevil příznivě zvýšením primárních pevností, což umožňuje pracovat se sníženým obsahem pojiva (pod 1,8 %).

## 7 LITERATURA

- [1] SCHMÜCKER, M., MACKENZIE, K. J. D.: Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer. *Ceramics International*. 2005, vol. 31, is. 3, s. 433-437.
- [2] Metakaolin KM 40, KM 60 [online]. [cit. 2008-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.keramost.cz/cs/produkty/kaolin/metakaolin/>>.
- [3] HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů. Praha, SNTL / ALFA, 1988. 516 s.
- [4] HANZLÍČEK, T., STEINEROVÁ, M.: Investigation of dissolution of aluminosilicates in aqueous alkaline solution under laboratory conditions, *Ceramics – Silikáty* 46, 2002.
- [5] BURIAN A., ANTOŠ P., KAJZAROVÁ M., NOVOTNÝ J., HRAZDĚRA M., VYKOUKAL, M.: Geopolymerní pojivový systém a vlastnosti pojivové obálky zrn. In *Sborník Výzkum a vývoj ve slévárenství, mezinárodní konference*, s. 200-203. Hotel Relax, Rožnov pod Radhoštěm, 6.-7.9.2005.
- [6] BERTHELET, M. – VARGAS, M.: Systèmes liant polysialate. *Hommes-Fonderie*. Octobre 1999, no 297, s.22-25.